

расширения исходя из предположения о том, что расширение решетки оксида может происходить вследствие замены атомов с высокими степенями окисления и меньшими ионными радиусами на атомы с более низкими степенями окисления и большими ионными радиусами как результат восстановления оксида при удалении из него кислорода. Показано, что экспериментальные данные хорошо соотносятся с расчетными.

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА Mo₁₃₈ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гржегоржевский К.В., Тонкушина М.О., Аликин Д.О., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Полиоксомолибдат Mo₁₃₈ (общая формула (NH₄)₃₂[Mo^{VI}₁₁₀Mo^V₂₈O₄₁₆H₆(H₂O)₅₈(CH₃CO₂)₆]·xH₂O, (x~250)), представляет собой нанокластер тороидальной формы, внешний диаметр которого составляет 3,6 нм. Нанокластер хорошо растворяется в полярных растворителях, диссоциируя на ионы аммония и многозарядный полиоксоанион. Устойчивость структуры полиоксомолибдата очень чувствительна к pH среды, температуре, освещению, и зависит от концентрации в растворе самого Mo₁₃₈. Изучение кинетических параметров таких систем имеет не только фундаментальную ценность, так как вскрывает механизмы, играющие большую роль в процессах синтеза нанокластеров методом самосборки. Подобные исследования важны и для практического применения полиоксомолибдатов при создании наноматериалов, обладающих заданными свойствами.

Целью данной работы является изучение возможности применения Рамановской спектроскопии для оценки степени разложения полиоксомолибдата Mo₁₃₈ в течение определенного промежутка времени. Измерения проводились на приборе «Зондовая нанолаборатория NTEGRA Spectra», λ=633 нм.

Рамановские спектры водного раствора полиоксомолибдата Mo₁₃₈ с концентрацией в пересчете на MoO₄²⁻ 1*10⁻² моль/л снимали периодически на протяжении 61 дня. В связи с сильной зависимостью интенсивности полос в спектре от фокусировки лазерного пучка на поверхности раствора, для анализа спектров использовали их относительную интенсивность по полосе, соответствующей валентным колебаниям воды – 3200 – 3450 см⁻¹.

В полученных спектрах отчетливо видна общая тенденция монотонного увеличения интенсивности линий пиков, кроме максимума при 678 см^{-1} . Эта линия является самой интенсивной и превышает интенсивность практически всех остальных в два и более раз (линия при 184 см^{-1} близка к ней по интенсивности). На 7 день интенсивность основного максимума падает незначительно. На 22 день картина радикально меняется – теперь интенсивность максимума 678 см^{-1} только на пятнадцать процентов превышает интенсивность остальных, а линия 184 см^{-1} становится самой интенсивной. Именно с этого момента можно говорить о существенной деструкции исходного соединения, которая отражается в изменении относительной интенсивности полос внутри спектра. Дальнейшая эволюция спектра приводит к общему увеличению интенсивности всех полос в спектре, а разница в интенсивности внутри спектра становится еще меньше – ранее находившееся ниже по интенсивности правое плечо спектра почти выравнивается с левым, а интенсивность максимумов при 184 и 678 см^{-1} относительно друг друга уже не меняется. Тенденция к общему росту интенсивности объясняется появлением в растворе продуктов распада нанокластера, которые имеют схожий спектральный набор полос, но иное соотношение их интенсивности.

Таким образом, обнаружено, что степень деструкции нанокластеров в растворе достигает высоких значений только при длительном хранении. Используемый метод Рамановской спектроскопии для оценки устойчивости водных растворов Mo_{138} в течение определенного временного интервала, показал свою высокую информативность и чувствительность к изменению структуры нанокластера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА С ПАВ В РАСТВОРЕ

Гргежгоржевский К.В., Тонкушина М.О., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Полиоксомолибдат Mo_{138} (общая формула $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{110}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(x \sim 250)$), представляет собой нанокластер тороидальной формы, который синтезируется методом самосборки из водного раствора при комнатной температуре. Нанокластер обладает малым размером (внешний диаметр $3,6\text{ нм}$) и хорошо растворяется в полярных растворителях, диссоциируя